

Hydrogen energy storage material with rare earth catalytic agent accelerates hydrogen take-up and release for technical applications

Patent number: DE19913714
Publication date: 2000-09-28
Inventor: OELERICH WOLFGANG (DE); KLASSEN THOMAS (DE); BORMANN RUEDIGER (DE); GUETHER VOLKER (DE)
Applicant: GEESTHACHT GKSS FORSCHUNG (DE); GFE MET & MAT GMBH (DE)
Classification:
- international: C01B6/00; C01B6/04; C22C32/00; C01B6/00; C22C32/00; (IPC1-7): C01B6/00
- european: C01B6/00; C01B6/04; C22C32/00C
Application number: DE19991013714 19990326
Priority number(s): DE19991013714 19990326

[Report a data error here](#)

Abstract of DE19913714

Hydrogen energy storage material with rare earth catalytic agent accelerates hydrogen take-up and release for technical applications. An energy-storage material contains atomic metal, metal alloys, inter-metallic metal phases, compound materials, and suitable hydrides. The material stores energy by hydrogenation and surrenders energy by dehydrogenation. The speed with which hydrogenation and dehydrogenation takes place is accelerated by the incorporation especially of a rare earth metal mixed oxide catalytic agent with a nano-crystalline structure. The energy-storage material with catalyst are produced by a grinding process under an inert argon gas atmosphere of duration 1 to 200 hours.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide



①⑨ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 13 714 A 1**

⑤① Int. Cl.7:
C 01 B 6/00

②① Aktenzeichen: 199 13 714.5
②② Anmeldetag: 26. 3. 1999
④③ Offenlegungstag: 28. 9. 2000

DE 199 13 714 A 1

⑦① **Anmelder:**
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH,
21502 Geesthacht, DE; GfE Metalle und Materialien
GmbH, 90431 Nürnberg, DE

⑦④ **Vertreter:**
Niedmers & Seemann, 22767 Hamburg

⑦② **Erfinder:**
Oelerich, Wolfgang, 21502 Geesthacht, DE;
Klassen, Thomas, Dr., 21033 Hamburg, DE;
Bormann, Rüdiger, Prof., 22301 Hamburg, DE;
Güther, Volker, Dr., 90559 Burghann, DE

⑤⑥ **Entgegenhaltungen:**
DE 35 35 378 A1
US 47 21 697 A
US 44 02 933 A
US 43 68 143 A

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ **Metallhaltiger Werkstoff und Verfahren zu seiner Herstellung**

⑤⑦ Die Erfindung betrifft einen metallhaltigen Werkstoff und ein Verfahren zu seiner Herstellung. Der metallhaltige Werkstoff enthält zu seiner Hydrierung oder Dehydrierung wenigstens ein Metalloxid als Katalysationsmittel. Bei dem Verfahren zur Herstellung eines derartigen metallhaltigen Werkstoffs, d. h. des eigentlichen Speicherwerkstoffes, wird der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen.

DE 199 13 714 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen metallhaltigen Werkstoff und ein Verfahren zu seiner Herstellung.

Voranstehend sei darauf hingewiesen, daß hier unter dem Begriff metallhaltiger Werkstoff atomare Metalle, Metalllegierungen, intermetallische Phasen von Metallen oder Verbundwerkstoffe sowie entsprechende Hydride verstanden werden sollen.

Es ist bekannt, daß auf der Basis von reversiblen Metallhydriden Wasserstoff-Speicher, sogenannte Hydridspeicher, gebildet werden können. Hierbei wird durch Wärmeabgabe der Speicher geladen, d. h. Wasserstoff wird durch Chemisorption gebunden und durch Wärmezufuhr wieder entladen. Wasserstoff-Speicher können somit hervorragende Energiespeicher für mobile und/oder stationäre Anwendungen bilden, d. h. diese würden, da bei der Entladung der Wasserstoff-Speicher keine schädlichen Emissionen frei werden, in Zukunft ein beachtliches Speicherpotential bilden.

Gut geeignet für derartige Hydridspeicher sind sogenannte nanokristalline Hydride, die sich durch eine schnelle Wasserstoffaufnahme- und Abgabekinetik auszeichnen. Allerdings ist ihre Herstellung bislang sehr aufwendig. Bisher wurden dazu zunächst durch Hochenergiemahlen aus elementaren Komponenten oder Vorlegierungen nanokristalline Legierungen hergestellt, wobei die Mahldauern sehr lang sein können. In einem abschließenden Prozeßschritt wurden diese nanokristallinen Legierungen einer unter Umständen mehrstufigen Wärmebehandlung unter hohem Wasserstoffdruck unterzogen und auf diese Weise hydriert. Für viele Legierungen ist darüber hinaus eine mehrfache Beladung und Entladung von Wasserstoff notwendig, um die volle Kapazität zu erreichen.

Alternativ wurde versucht die entsprechenden Hydride durch Mahlen unter Wasserstoffatmosphäre oder auf rein chemischen Wege zu synthetisieren. Dabei zeigte sich allerdings, daß die Ausbeute an den gewünschten Hydriden geringer ist und zum Teil zusätzliche unerwünschte Phasen auftreten.

Weiterhin waren bzw. sind bestimmte Phasen mit diesen bekannten konventionellen Methoden überhaupt nicht darstellbar.

In der deutschen Patentanmeldung Nr. 197 58 384.6 ist ein Verfahren zur Herstellung nanokristalliner Metallhydride beschrieben worden, mit dem eine Herstellung von stabilen und metastabilen Hydriden oder Hydriden metastabiler Legierungen möglich ist, und zwar mit einer sehr hohen Ausbeute bis in den Bereich zu 100%. Das in der vorgenannten deutschen Patentanmeldung beschriebene Verfahren ist unter verhältnismäßig einfach beherrschbaren Randbedingungen durchführbar und mit verhältnismäßig geringer Energiezufuhr betreibbar.

Um bei einem derartigen Wasserstoff-Speicher im Bedarfsfalle sehr schnell die gespeicherte Energie zur Verfügung zu haben und den Wasserstoff-Speicher auch schnell mit Energie laden zu können, ist es erstrebenswert, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung und Dehydrierung von Metallen bei niedriger Temperatur sehr hoch zu halten bzw. eine sehr hohe Reaktionsgeschwindigkeit anzustreben.

Bisher wurde dazu die Reaktionsfläche durch Verkleinerung der Korn-/Kristallidgröße der zu hydrierenden bzw. dehydrierenden Materialien soweit wie technisch möglich erhöht. Andere Maßnahmen zur Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit war die Zugabe von Metall wie Nickel, Platin oder Palladium.

Der Nachteil der bisher bekannten Maßnahmen zur Erhö-

hung der Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung und insbesondere bei der Dehydrierung, d. h. der Bereitstellung von Wasserstoff aus dem Wasserstoff-Speicher, ist der, daß diese für technische Anwendungen wie technisch nutzbare Wasserstoff-Speicher nicht ausreichen.

Es ist somit Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen metallhaltigen Werkstoff wie ein Metall, eine Metalllegierung, eine intermetallische Phase, Verbundwerkstoffe aus Metallen sowie entsprechende Hydride zu schaffen, mit denen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Hydrieren und Dehydrieren so hoch ist, daß diese technisch als Energiespeicher nutzbar sind, wobei ein Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Werkstoffes wie eines Metalls, einer Metalllegierung, einer intermetallischen Phase, eines Verbundwerkstoffes aus diesen Materialien einfach und kostengünstig durchführbar sein soll oder entsprechende Hydride, so daß derart hergestellte Metalle in großtechnischem Maße als Wasserstoff-Speicher kostengünstig eingesetzt werden können, bei denen die technisch erforderliche hohe Reaktionsgeschwindigkeit bei der Hydrierung und Dehydrierung gewährleistet ist.

Gelöst wird die Aufgabe bezüglich des metallhaltigen Werkstoffes dadurch, daß dieses zu dessen Hydrierung oder Dehydrierung wenigstens ein Metalloxid als Katalysationsmittel enthält.

Dabei wurde sich erfindungsgemäß zu Nutze gemacht, daß im Vergleich zu reinen Metallen Metalloxide spröde sind, wodurch eine kleinere Partikelgröße und eine homogene Verteilung im erfindungsgemäßen Werkstoff erreicht wird, was zur Folge hat, daß die Reaktionskinetik gegenüber metallischen Katalysatoren erheblich erhöht wird. Ein weiterer Vorteil ist, daß Metalloxide als Katalysationsmittel regelmäßig sehr viel preisgünstiger bereitstellbar sind als Metalle bzw. Metalllegierungen, so daß auch das erfindungsgemäß angestrebte Ziel einer preisgünstigen großtechnischen Bereitstellbarkeit derartiger erfindungsgemäßer metallhaltiger Werkstoffe erreicht wird.

Grundsätzlich ist das Metalloxid ein Oxid atomaren Metalls, beispielsweise das Oxid der Metalle Mg, Al, Si, Ca, Sc, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Y, Zr, Nb, Ce, Mo, Sn, La, Hf, Ta, W. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung kann das Metalloxid aber auch aus Mischoxiden der Metalle, insbesondere der voraufgeführten Metalle, oder aus Gemischen der Metalloxide bestehen.

Vorteilhafterweise können die Metalle der Seltenen Erden bzw. Metallgemische der Seltenen Erden das Metalloxid bzw. die Metalloxide bilden.

Gemäß einer vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung weist das Metall eine nanokristalline Struktur auf, wobei gleichermaßen auch vorteilhafterweise das Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur aufweisen kann. Weist das Metall und/oder das Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur auf, so wird dadurch die Reaktionsoberfläche und somit die Reaktionsgeschwindigkeit der Hydrierung bzw. Dehydrierung des metallhaltigen Werkstoffes erhöht.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Werkstoffes ist dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischem Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden mit dem Ziel, ein Pulver aus beiden Komponenten zu erhalten, so daß eine optimierte Reaktionsoberfläche des metallhaltigen Werkstoffes sowie eine gleichmäßige Verteilung des Katalysationsmittels erreicht wird.

Der Mahlvorgang selbst kann in Abhängigkeit des metallhaltigen Werkstoffes und/oder des Katalysationsmittels unterschiedlich lang gewählt werden, um die optimal angestrebte Reaktionsoberfläche und optimale Verteilung des

Katalysators des erfindungsgemäßen metallhaltigen Werkstoffs zu erreichen.

Dabei kann es vorteilhaft sein, daß der metallhaltige Werkstoff selbst zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend ebenfalls das Katalysationsmittel zugegeben und dem weiteren Mahlvorgang unterworfen wird, es kann aber auch vorteilhafterweise umgekehrt verfahren werden, d. h. daß zunächst das Katalysationsmittel dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend ebenfalls der metallhaltige Werkstoff. Auch diese jeweils unterschiedlich möglichen Vorgehensweisen beim Mahlvorgang wird in Abhängigkeit des metallhaltigen Werkstoffs und in Abhängigkeit des zuzusetzenden Katalysationsmittels gewählt werden.

Um zu verhindern, daß Reaktionen mit dem Umgebungsgas während des Mahlvorganges des metallhaltigen Werkstoffs (Metall, Metallegierung, intermetallische Phase, Verbundwerkstoff sowie deren Hydride) vonstatten gehen, wird das Verfahren vorzugsweise derart ausgeführt, daß der Mahlvorgang unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird, wobei das Inertgas vorzugsweise Argon ist.

Wie schon erwähnt, ist die Dauer des Mahlvorganges für den metallhaltigen Werkstoff (Metall, Metallegierung, intermetallische Phase, Verbundwerkstoff sowie deren Hydride) und das Katalysationsmittel in Abhängigkeit des metallhaltigen Werkstoffs und des gewählten Katalysationsmittels variabel wählbar. Vorzugsweise liegt die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von etwa 1 bis 200 Stunden.

Die Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf verschiedene Diagramme, die das Hydrierungs- und Dehydrierungsverhalten sowie andere wichtige Parameter zeigen, im einzelnen beschrieben. Darin zeigen:

Fig. 1 ein Röntgenbeugungsdiagramm nach einer Mahldauer des metallhaltigen Werkstoffs von 1 Stunde und 200 Stunden,

Fig. 2a eine Darstellung des Sorptionsverhaltens des metallhaltigen Werkstoffs zur Darstellung der Ladetemperatur und Ladegeschwindigkeit mit Wasserstoff,

Fig. 2b das Sorptionsverhalten des metallhaltigen Werkstoffs bei einer anderen Temperatur in Abhängigkeit von der Ladezeit,

Fig. 2c einen Druckverlauf bei Magnesium-Wasserstoff zur Darstellung eines maximalen Wasserstoffgehalts des metallhaltigen Werkstoffs,

Fig. 3 Röntgenbeugungsbilder, aus denen im hydrierten wie im dehydrierten Zustand der Katalysator Cr_2O_3 , aber auch Spuren von MgO und Cr sichtbar sind, und

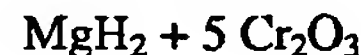
Fig. 4a-4d eine Darstellung der erfindungsgemäß möglichen Verbesserung der Kinetik sowohl bei der Absorption von Wasserstoff wie auch bei dessen Desorption.

Der metallhaltige Werkstoff der Erfindung kann die verschiedensten Metalle, Metallegierungen, intermetallische Phasen, Verbundwerkstoffe und entsprechende Hydride umfassen. Diese bilden das Speichermaterial der erfindungsgemäßen Wasserstoff-Speicher. Zur Beschleunigung der Hydrierung oder Dehydrierung werden diesen metallhaltigen Werkstoffen als Katalysationsmittel Metalloxide zugesetzt, wobei das Metalloxid auch ein Mischoxid sein kann, d. h. mehrere Metalloxide enthalten kann. Metalloxide bzw. Mischoxide können beispielsweise aus Mg , Al , Si , Ca , Sc , Ti , V , Cr , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Y , Zr , Nb , Mo , Sn , Ce , La , Hf , Ta , W oder aus Seltenen Erden bestehen. Die vorangehende Aufzählung ist allerdings nicht so zu verstehen, daß diese eine Beschränkung der erfindungsgemäßen Metalloxide auf Oxide dieser Metalle sein soll. Oxide von Metallen können beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CuO , Nb_2O_5 , MoO , MoO_2 , usw. . . sein. Das Katalysationsmittel kann auch eine nanokristalline Struktur

aufweisen.

Ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen metallhaltigen Werkstoffs, wird anhand eines Beispiels beschrieben. Dabei wird auf die Figuren unmittelbar Bezug genommen.

Beispiel



Experimentelle Einzelheiten: 30,7 g MgH_2 und 9,3 g Cr_2O_3 wurden in einem Molverhältnis von 19 : 1 in einem 250 ml-Mahlbecher aus Stahl gegeben. Hinzugefügt wurden 400 g Stahlkugeln (Kugeldurchmesser 10 mm, Verhältnis Pulver: Kugeln = 1 : 10). Das Pulver wurde einem mechanischen Hochenergiemahlprozeß in einer Planetenkugelmühle vom Typ Fritsch Pulverisette 5 unterzogen. Der Mahlvorgang wurde unter einer Argonatmosphäre für insgesamt 200 Stunden durchgeführt. Während und nach dem Mahlvorgang wurden geringe Mengen an Pulver für eine Röntgenstrukturanalyse entnommen. Fig. 1 zeigt die Röntgenbeugungsdiagramme nach einer Mahldauer von 1 h und 200 h.

Neben dem MgH_2 ist auch nach 200 h das Cr_2O_3 mittels Röntgenstrukturanalyse nachweisbar.

Sorptionsverhalten: Gemäß Fig. 2a kann das Material bei einer Temperatur von 300°C innerhalb von 100 s mit 4 Gew.-% Wasserstoff beladen werden. Bei $T = 250^\circ\text{C}$ wird ein Wasserstoffgehalt von ca. 3,6 Gew.-% bereits nach ca. 50 s erreicht. Auch bei $T = 100^\circ\text{C}$ ist eine schnelle Beladung möglich. Eine vollständige Wasserstoff-Entladung ist bei $T = 300^\circ\text{C}$ nach ca. 400 s möglich. Bei $T = 250^\circ\text{C}$ hingegen nach ca. 1200 s (vergleiche Fig. 2b). Auf dem PCT-Diagramm (Fig. 2c) ist neben dem Druckplateau von 1,6 bar, das dem System Magnesium-Wasserstoff zugeordnet werden kann, ein maximaler Wasserstoffgehalt des Materials von 5 Gew.-% zu erkennen. Auf Fig. 3 sind Röntgenbeugungsbilder dargestellt, auf denen im hydrierten wie dehydrierten Zustand neben Cr_2O_3 auch Spuren von MgO und eventuell Cr als inaktive Phase zu finden ist. Desweiteren sind MgH_2 im hydrierten und Mg im dehydrierten Zustand nachweisbar.

Vergleich von Magnesium + Chromoxid zu reinem Magnesium

Gemäß Fig. 4a-d ist eine deutliche Verbesserung der Kinetik sowohl bei der Absorption von Wasserstoff wie auch bei dessen Desorption zu erkennen. Die dem gleichen Mahlprozeß unterzogenen Proben besitzen unterschiedliche Gesamtkapazitäten an Wasserstoff. 95 $\text{MgH}_2 + 5 \text{Cr}_2\text{O}_3$ kann 5 Gew.-% und 100 MgH_2 kann 7,6 Gew.-% Wasserstoff speichern. Dieses ist in den PCT-Diagrammen (Fig. 4c) wiedergegeben. Fig. 4a zeigt einer Erhöhung der Absorptionsgeschwindigkeit bei $T = 300^\circ\text{C}$ um den Faktor 10. Bei einer Desorption wird bei gleicher Temperatur ein Geschwindigkeitsvorteil mit einem Faktor 6 erzielt (Fig. 4b). Das Material läßt sich bei $T = 250^\circ\text{C}$ nach ca. 1200 s vollständig dehydrieren, wenn der Katalysator Cr_2O_3 hinzugegeben wird (Fig. 4d). Reines MgH_2 läßt sich bei $T = 250^\circ\text{C}$ innerhalb moderater Zeiten nicht dehydrieren.

Patentansprüche

1. Metallhaltiger Werkstoff, dadurch gekennzeichnet, daß dieser zu dessen Hydrierung oder Dehydrierung wenigstens ein Metalloxid als Katalysationsmittel enthält.

2. Metallhaltiger Werkstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Metalloxid ein Mischoxid ist.
3. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder beiden der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Metall des Metalloxids ein Metall der Seltenen Erden ist. 5
4. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß dieses eine nanokristalline Struktur aufweist.
5. Metallhaltiger Werkstoff nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel eine nanokristalline Struktur aufweist. 10
6. Verfahren zur Herstellung eines metallhaltigen Werkstoffs nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff und/oder das Katalysationsmittel einem mechanischen Mahlvorgang unterworfen wird bzw. werden. 15
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang eine vorbestimmte Zeit lang durchgeführt wird. 20
8. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige Werkstoff zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend ebenfalls das Katalysationsmittel. 25
9. Verfahren nach einem oder beiden der Ansprüche 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Katalysationsmittel zunächst dem Mahlvorgang unterworfen wird und nachfolgend ebenfalls der metallhaltige Werkstoff. 30
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß der Mahlvorgang unter einer Inertgasatmosphäre durchgeführt wird. 35
11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Inertgas Argon ist.
12. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Dauer des Mahlvorganges im Bereich von etwa 1 bis 200 Stunden liegt. 40

Hierzu 6 Seite(n) Zeichnungen

45

50

55

60

65

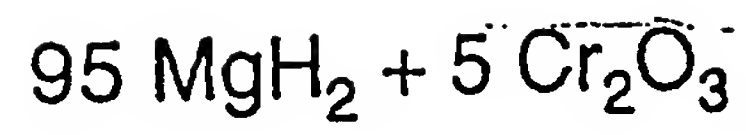
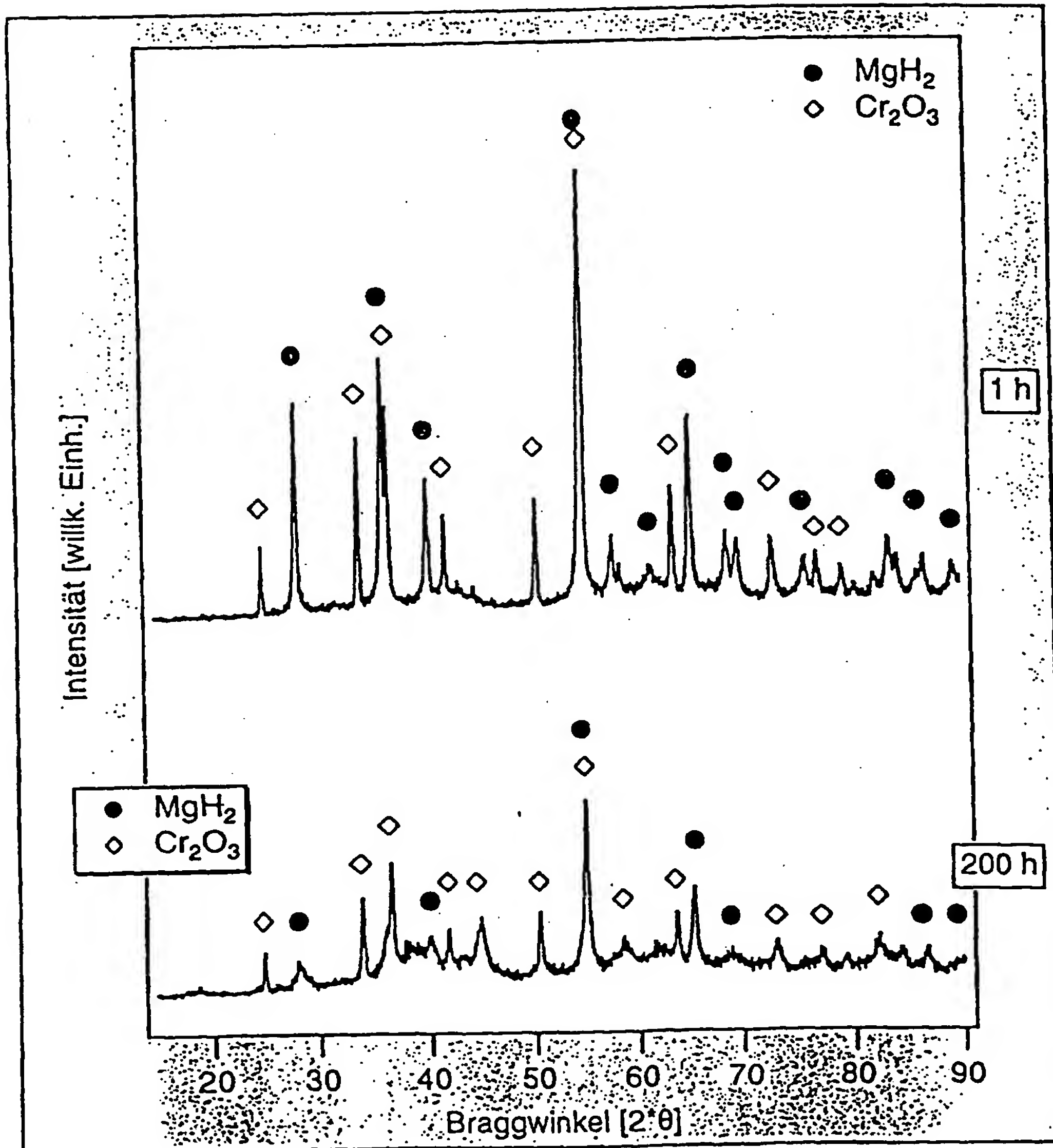


Fig. 1



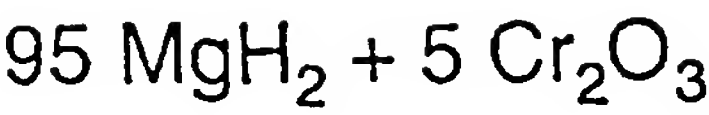


Fig. 2 a

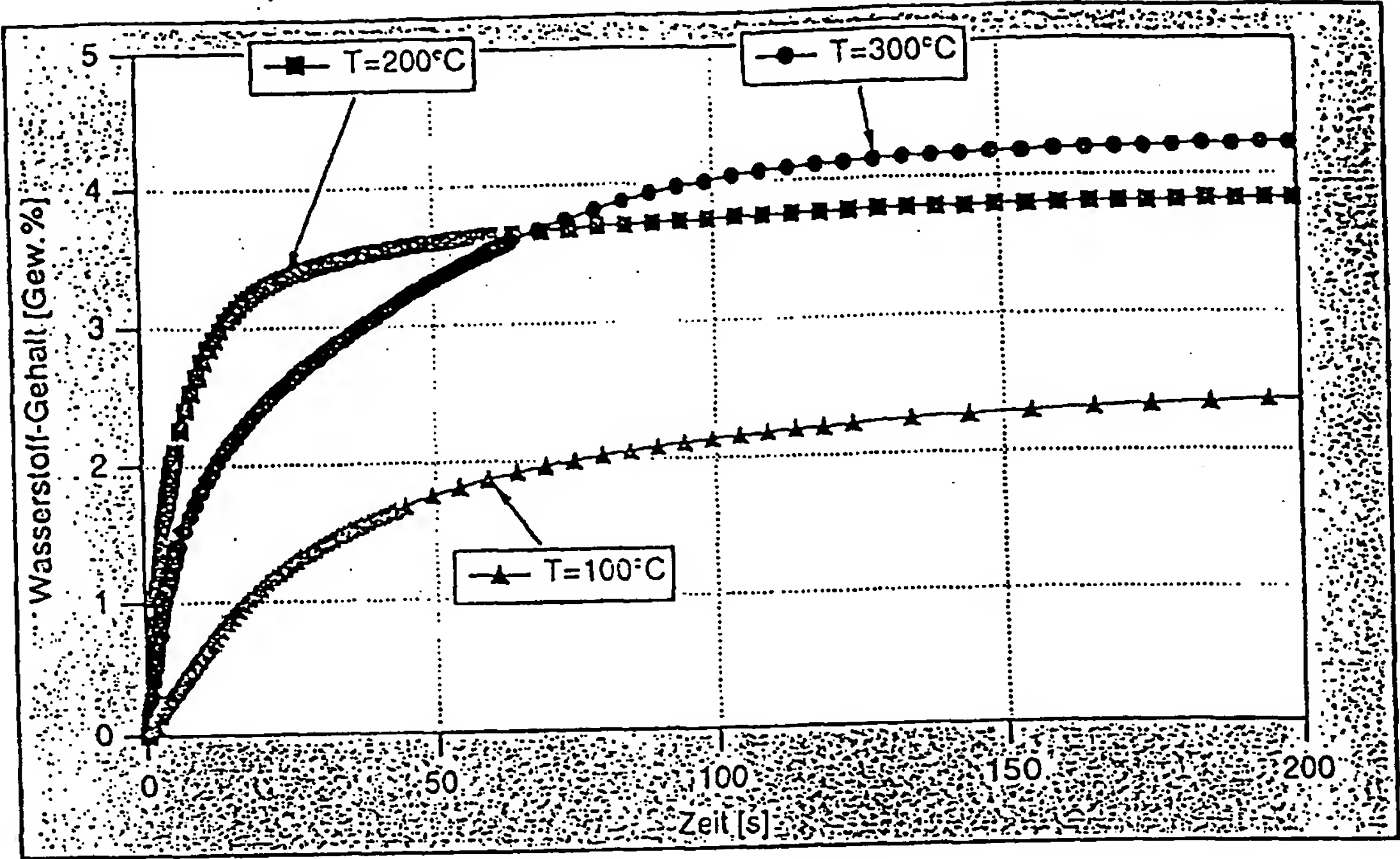
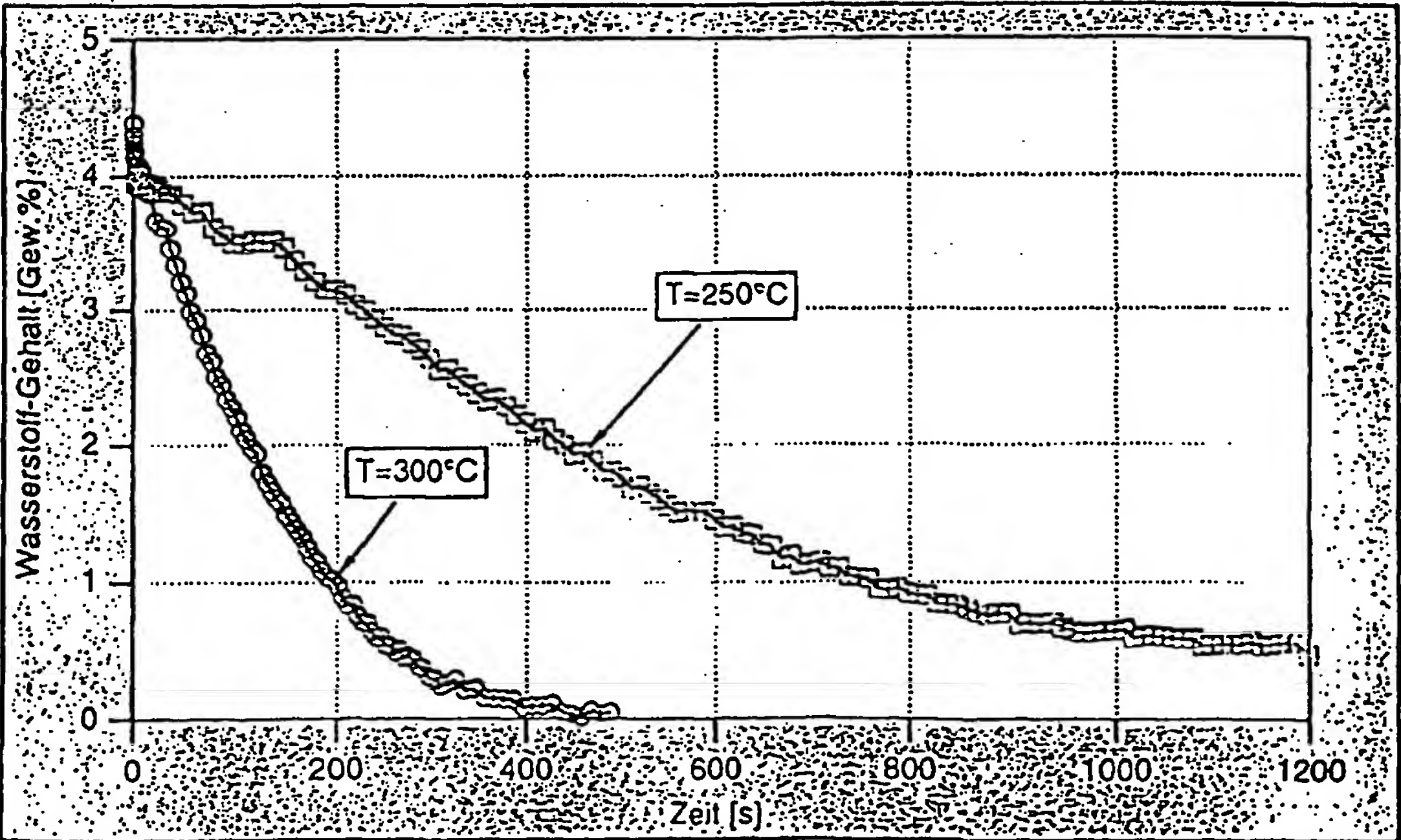


Fig. 2 b



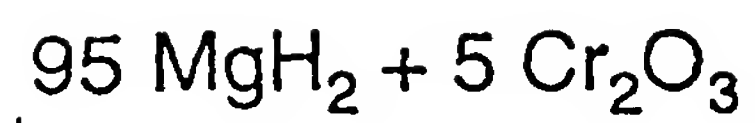
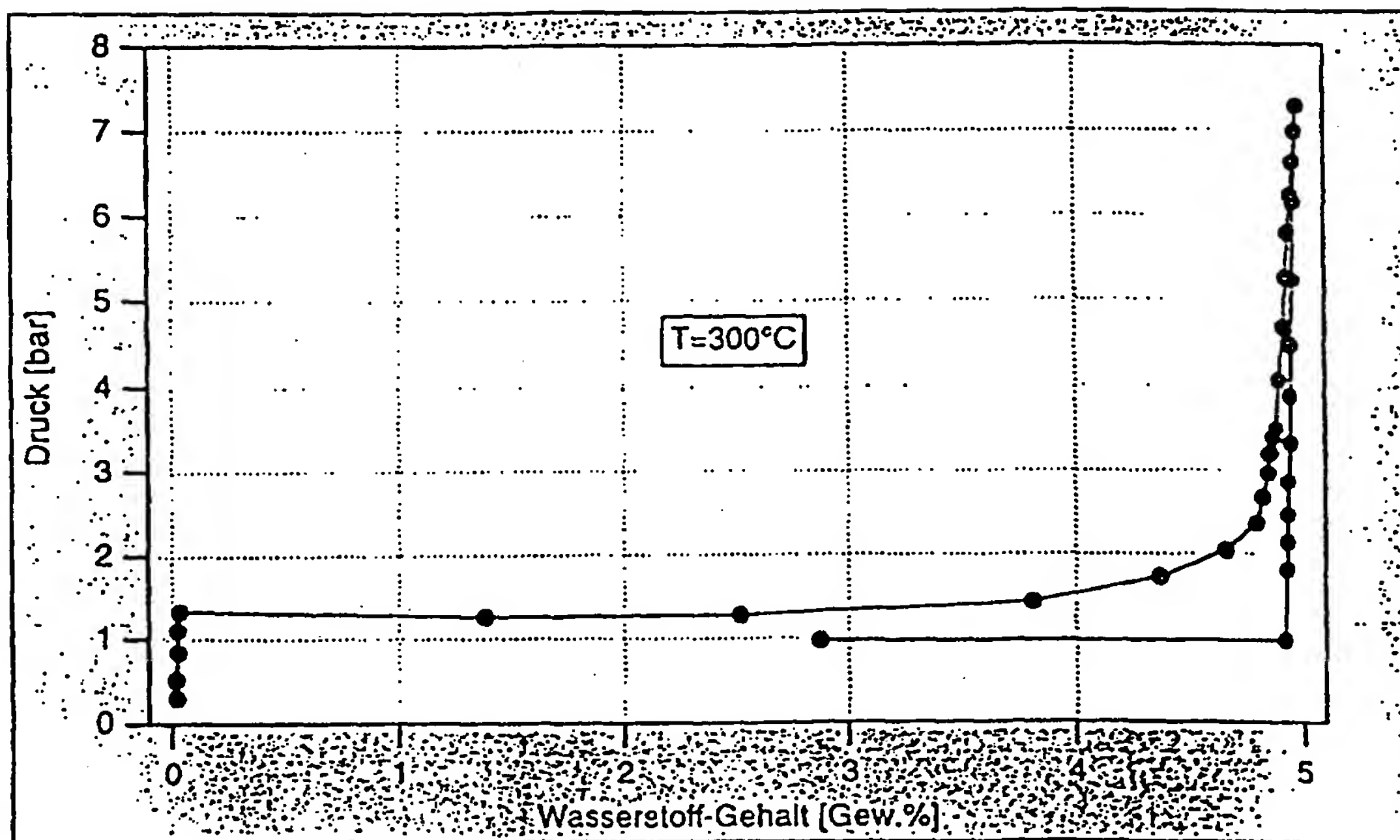


Fig. 2 c



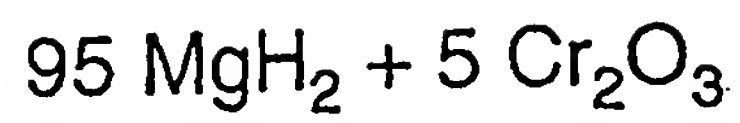


Fig. 3

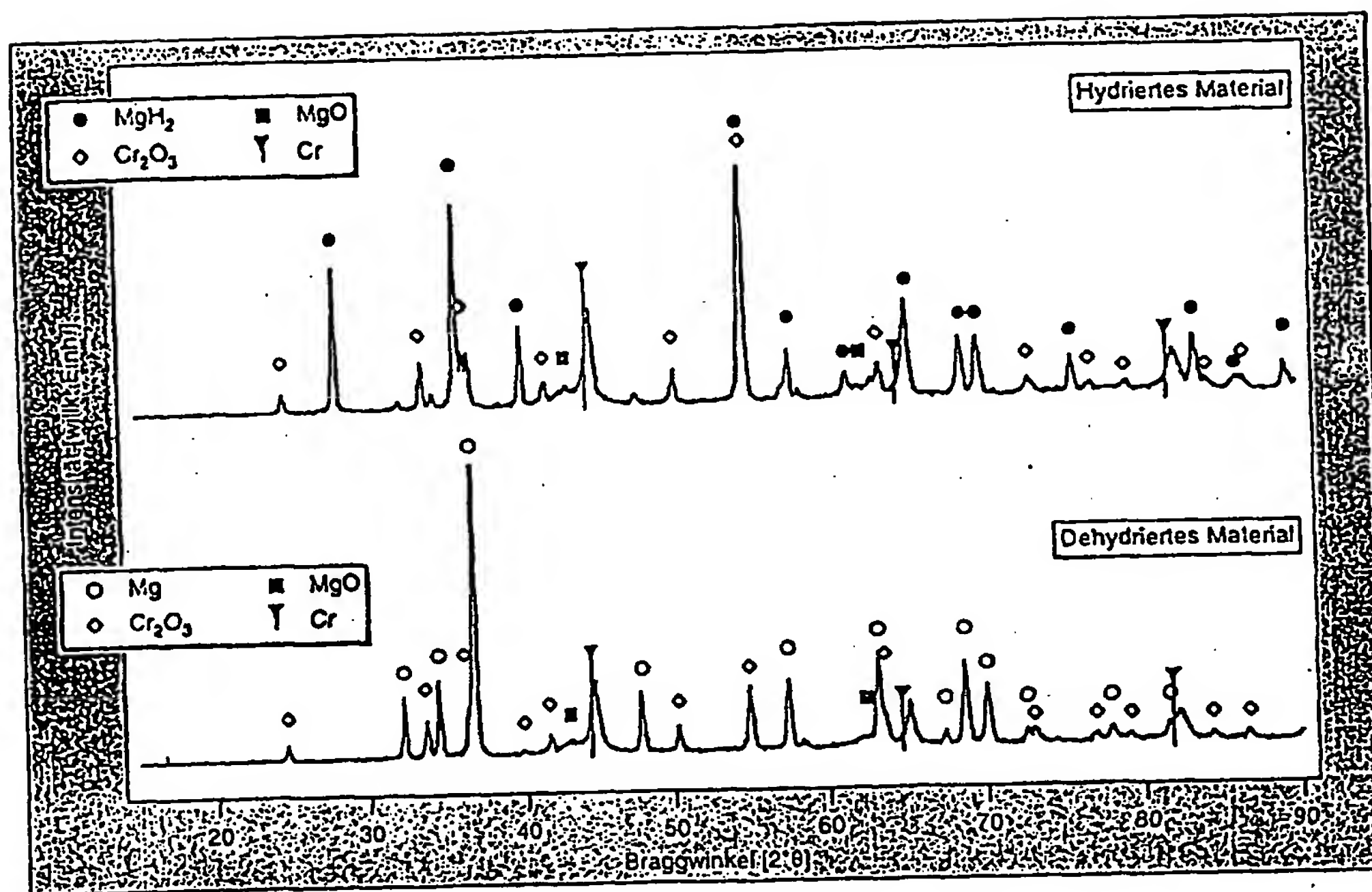


Fig. 4 a

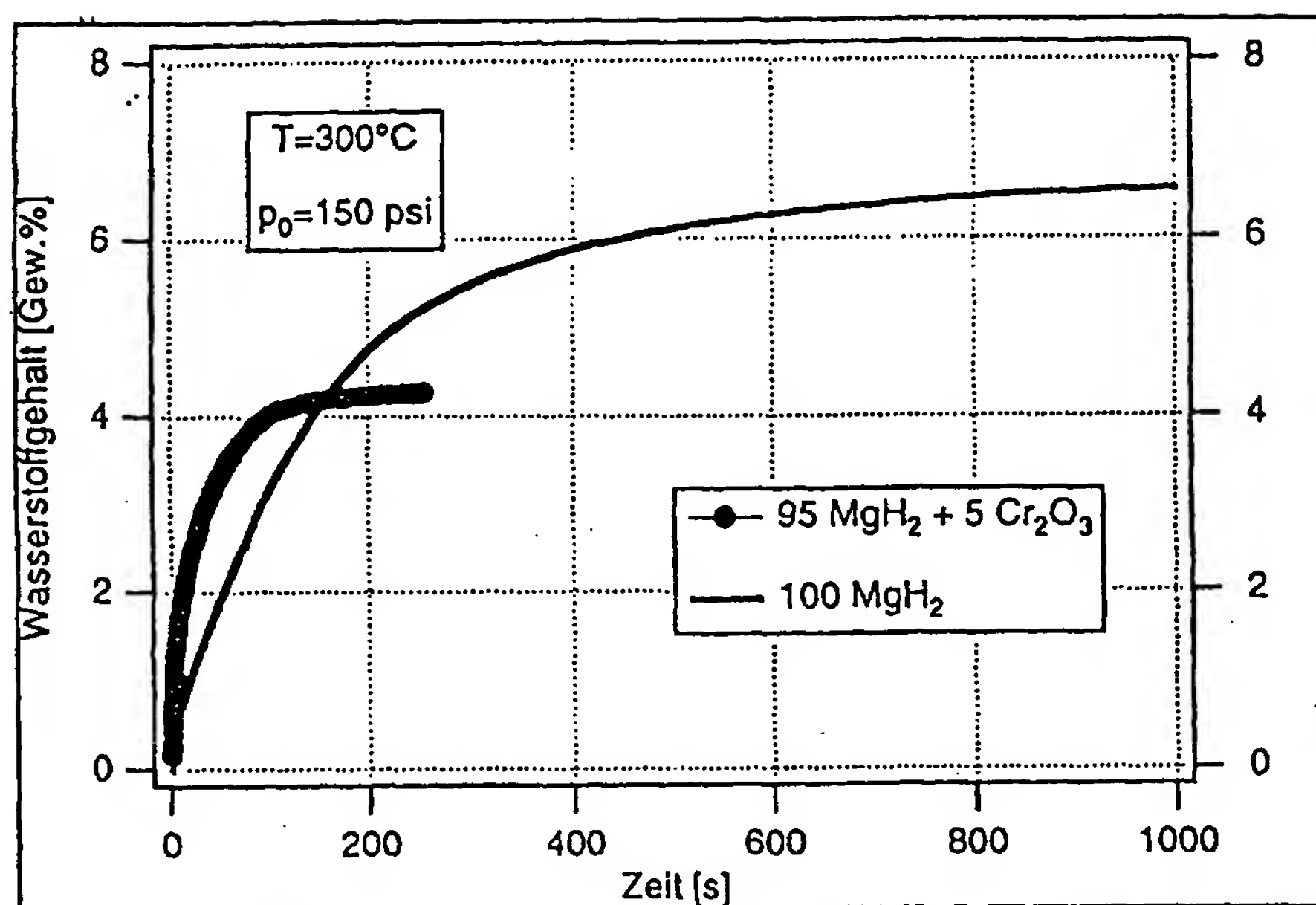


Fig. 4 b

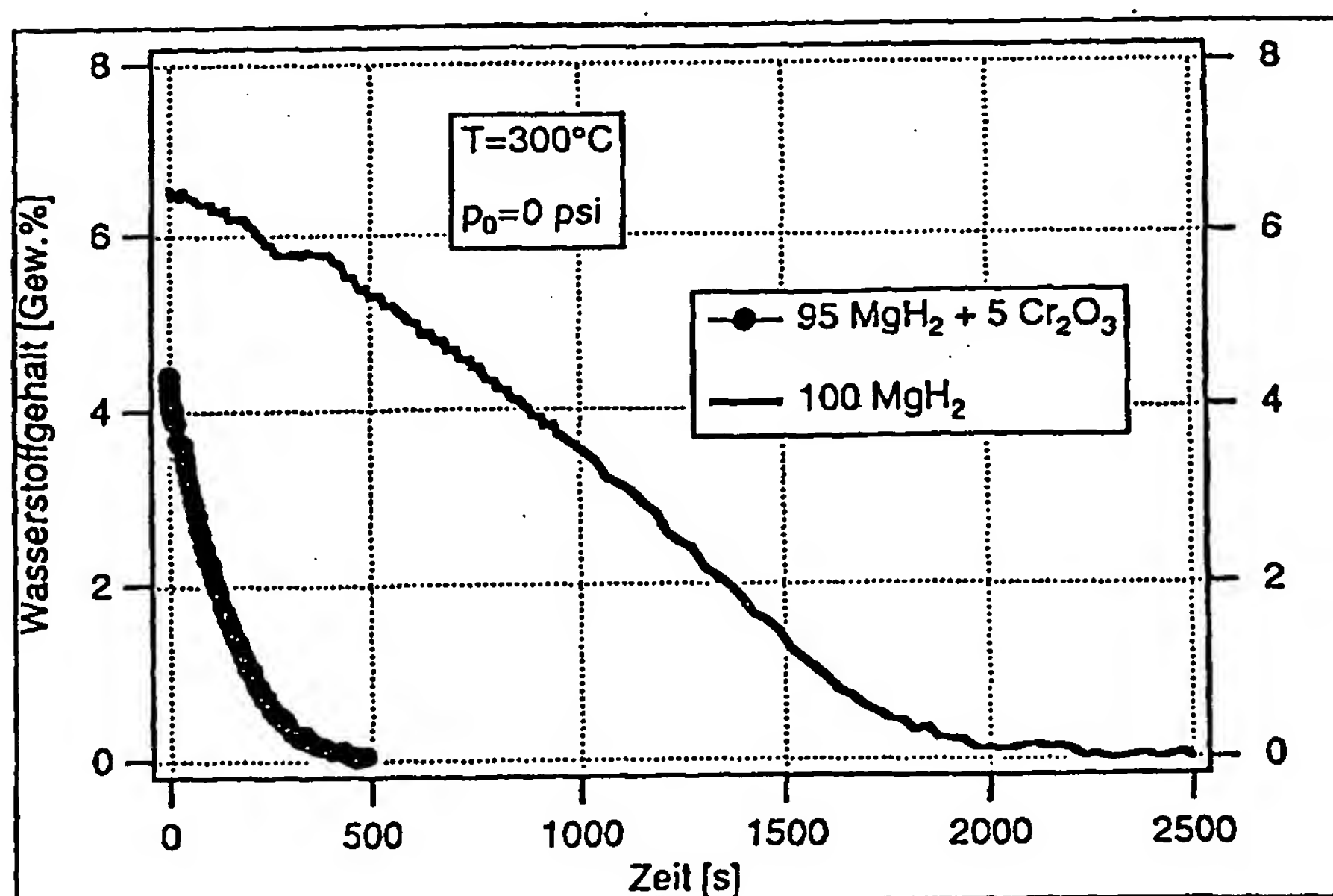


Fig. 4 c

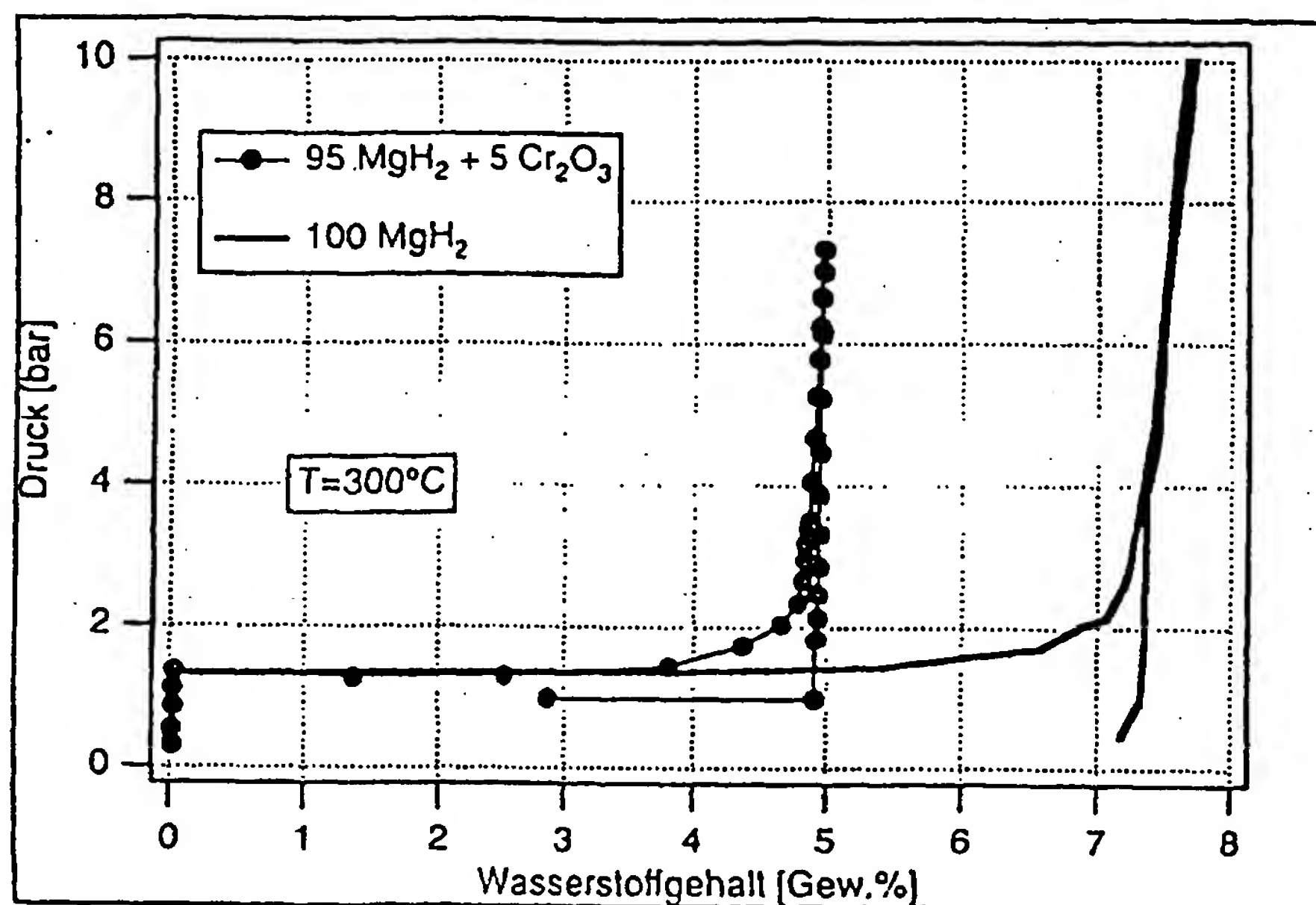


Fig. 4 d

